Ueber den Ersatz von positiven Wasserstoff durch Halogen.

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur Erlangung

der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation.

---

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Ruth Kühnel

aus Eichenau O/S.

Referent
Prof. Dr. F. Straus

Korreferent:
Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. O. Ruff

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1931

1931.

Erschienen in den „Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft" Jahrg. 66 (1933), S. 1834.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

372. Fritz Straus und Ruth Kühnel: Über neuartige Umsetzungen der Hypohalogenite (III. Mitteil.[2]) über den Ersatz stark positiven Wasserstoffs durch Halogen).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 3. November 1933.)

Der Ersatz von Wasserstoff an dreifach gebundenem Kohlenstoff gegen Halogen mit Salzen der unterhalogenigen Säuren nach der Gleichung: $R.C:CH + X.O' = R.C:C.X + OH'$ ist, wie seinerzeit von uns mitgeteilt wurde[3]), auch bei den tertiären Alkoholen vom Typus $R_2C(OH).C:CH$ sehr glatt durchzuführen. Wir haben, eigentlich nur, um die besondere Rolle der Acetylen-Bindung bei dieser Reaktion erneut unter Beweis zu stellen, das Verhalten entsprechend gebauter Alkohole der Äthylen-Reihe geprüft und sind durch einen sehr eigenartigen Umsatz ganz anderer Art überrascht worden. Als Beispiel diente zunächst der Isoprenalkohol (I), der uns durch die Liebenswürdigkeit des Werkes Elberfeld der I.-G.-Farbenindustrie in ausreichender Menge zur Verfügung stand. Wird das Carbinol mit der gewöhnlich verwendeten, stark alkalisch gehaltenen $n/_2$-Hypobromit-Lösung geschüttelt, so verbraucht es 1 Mol. in etwa 1 Stde., nimmt dabei Brom auf und geht mit einer Ausbeute von 60% d. Th. in eine Verbindung C_5H_9OBr über, die aber kein Hydroxyl mehr enthält. Sie ist ein gesättigtes Oxyd, das 2-Methyl-4-brom-2.3-oxidobutan (II). Seine Konstitution folgt aus dem glatten Übergang in 2-Methyl-4-brom-butandiol-(2.3) (III), das durch Oxydation entweder zu Bromessigsäure oder zu α-Oxy-isobuttersäure abgebaut werden kann.

I. $(CH_3)_2C(OH).CH:CH_2$ II. $(CH_3)_2CH<O>C.CH_2.Br$

III. $(CH_3)_2C(OH).CH(OH).CH_2.Br$

Wie die Bromierung der Acetylen-alkohole, ist auch diese Reaktion von dem Gehalt der Lösungen an freiem Alkali weitgehend unabhängig, vorausgesetzt, daß man im Gebiet der nicht mehr bleichenden Lösungen bleibt und die Bromat-Bildung verhindert ist. Dagegen verläuft sie weit weniger glatt; das kommt daher, weil das Oxyd, wenn auch wesentlich langsamer, von Hypobromit weiter verändert wird und diese Folgereaktionen sich überlagern. Es entstehen höher siedende, stärker brom-haltige Produkte, unter denen, wenn 2—4 Mol. Hypobromit zur Einwirkung kommen, bereits Tetrabromkohlenstoff auftritt. Da seine Fähigkeit zu sublimieren seine Abtrennung durch Destillation praktisch unmöglich macht, ist es nicht gelungen, ihre Natur aufzuklären. Da bei diesen Versuchen die Ausbeute an Oxyd nur um etwa 25% zurückging, ist zu folgern, daß diesem weiteren Eingriff sehr rasch der Zusammenbruch des Moleküls unter starkem Brom-Verbrauch folgt.

Mit Hypojodit läßt sich die gleiche Umsetzung erzielen; natürlich kann man hierzu nicht mit fertig bereiteter Halogenit-Lösung arbeiten, sondern muß, ähnlich wie für die Jodierung von Acetylen[4]), auf den in Alkali

[2]) II. Mitteil.: B. **63**, 1886 [1930]. [3]) B. **63**, 1871 [1930].

[4]) Biltz u. Küppers, B. **37**, 4412 [1904]; ferner F. Straus u. Mitarbeiter, B. **63**, 1869 [1930].

suspendierten Alkohol Jod in Jodkalium gelöst zur Einwirkung bringen. Man erhält das jod-substituierte Oxyd IV, das wieder zu dem Glykol V

$$\text{IV. } (CH_3)_2C\overset{O}{\frown}CH.CH_2.J \qquad \text{V. } (CH_3)_2C(OH).C(OH).CH_2.J$$

hydrolysiert. Dagegen wird Isoprenalkohol von Hypochlorit-Lösung überhaupt nicht angegriffen; hier zeichnet sich ein prinzipieller Unterschied gegenüber der Halogenierung des Acetylen-Wasserstoffs ab, wo der Schritt von der Brom- in die Chlor-Reihe nur einen, wenn auch sehr ausgesprochenen, Abfall in der Reaktionsgeschwindigkeit bedingt.

Die Frage, ob diese Bildung brom- bzw. jod-substituierter Oxyde eine allgemeine Reaktion tertiärer Allylalkohole darstellt, ist nur mit großer Einschränkung zu bejahen. Sie scheint von den das System :C(OH).C:C. begrenzenden Radikalen ungewöhnlich stark abhängig zu sein. Wiedergefunden wurde sie bei den beiden aliphatischen Carbinolen VI und VII;

$$\text{VI. } (C_2H_5)_2C(OH).CH:CH_2 \rightarrow \text{VIII. } (C_2H_5)_2C\overset{O}{\frown}CH.CH_2.Br$$

$$\text{VII. } (CH_3)_2C(OH).CH:CH.CH_3 \rightarrow \text{IX. } (CH_3)_2C\overset{O}{\frown}CH.CH(Br).CH_3 \rightarrow$$

$$\text{X. } (CH_3)_2C(OH).CH(OH).CH(Br).CH_3 \rightarrow (CH_3)_2C(OH).COOH.$$

sie blieb dagegen aus bei dem Carbinol $(CH_3)_2C(OH).CH:CH.C_6H_5$[5]), das sich von VII nur durch den Austausch eines endständigen Methyls gegen Phenyl unterscheidet; es war zwar ein äußerst langsamer Verbrauch von Hypobromit festzustellen, der in 5 Tagen annähernd 1 Mol. erreichte, sich aber nur in geringen Mengen Benzoesäure manifestierte, die das in der Hauptmenge unveränderte Carbinol begleitete. Aber auch bei den Alkoholen VI und VII liegen die Verhältnisse schon wesentlich ungünstiger als für Isoprenalkohol. Sie unterscheiden sich sehr stark in der Geschwindigkeit, mit der der Umsatz erfolgt; nimmt man als Vergleich die Zeit, in der 1 Mol. Hypobromit verbraucht ist, so benötigt das Carbinol VI 24 Stdn., das Carbinol VII 15—20 Min. In beiden Fällen ist es aber selbst beim Einsatz molarer Mengen bereits zur Bildung von Tetrabromkohlenstoff gekommen, trotzdem reichlich unangegriffenes Carbinol vorhanden ist, so daß auch die Geschwindigkeit der erwähnten Folge-Reaktionen in einer Weise verschoben erscheint, die einer Isolierung des Oxyds nicht förderlich ist. Die Ausbeuten sind daher auch wesentlich ungünstiger.

Eine Erklärung für das Zustandekommen dieser eigenartigen Oxyd-Bildung muß von folgendem ausgehen: Die gleichen Gründe, die seinerzeit dazu führten, in dem Ersatz des Acetylen-Wasserstoffs eine Reaktion des

---

[5]) Klages, B. **39**, 2592 [1906]. Man erhält das Carbinol sehr rein und direkt krystallisiert, wenn man, wie es inzwischen verschiedentlich für ähnliche Fälle empfohlen wurde (vergl. K. Ziegler u. Mitarbeiter, A. **443**, 178 [1925]; ferner Muskat u. Ludemann, B. **62**, 2284 [1929]), die nach der Grignardierung ausfallende Magnesiumverbindung von der ätherischen Lauge abtrennt. Es krystallisiert bei 0° aus Petroläther, in dem es bei Zimmer-Temperatur recht löslich ist. Das Gelingen der von Klages zur Reinigung empfohlenen Destillation ist von Zufälligkeiten abhängig, meist tritt Wasser-Abspaltung ein. Das krystallisierte Carbinol zeigt sehr auffallende Eigenschaften; die feinen Nadeln saugen auch größere Mengen Lösungsmittel derartig wie ein Schwamm auf, daß eine Trennung nur durch Abpressen auf gekühltem Ton, nicht durch übliches Absaugen, möglich war.

Hypohalogenit-Ions und nicht der freien Säure zu sehen[6]), sind auch hier stichhaltig; sie werden im vorliegenden Fall dadurch weiter gestützt, daß aus einem Angriff der unterbromigen Säure an der Äthylen-Bindung des Moleküls die gleichen Carbinole, z. B. III oder X, hervorgehen müßten, die durch Hydrolyse der Oxyde entstehen. Abgesehen davon, daß eine Wasser-Abspaltung zwischen den Hydroxylen dieser Glykole in stark alkalischer Lösung außer Betracht bleiben darf, verlieren sie als echte Halogenhydrine mit Alkali, wie wir uns überzeugten, sehr rasch das gesamte Halogen, bilden also vermutlich das Oxy-oxyd XI. Die gebromten Glykole kommen also als Zwischenprodukt für die Oxyd-Bildung nicht in Frage. Es bleibt nur die Annahme, daß auch bei der Reaktion der tertiären Allylalkohole mit Hypohalogeniten der erste Eingriff in einem Umsatz des Hypohalogenit-Ions diesmal mit dem positiven Hydroxyl-Wasserstoff besteht, und daß ein im Gleichgewicht gebildeter unbeständiger Unterbromigsäure-ester sich durch Umlagerung stabilisiert:

$$R_2\overset{\alpha}{C}(OH).CH:\overset{\gamma}{C}H_2 + BrO' \rightleftharpoons \left[R_2C(OBr).\overset{\downarrow}{C}H:\overset{\uparrow}{C}H_2 \right] + OH' \rightarrow R_2\overset{/O\backslash}{C}-CH.CH_2.Br + OH',$$

$$R_2C(X).CH:CH_2 \rightleftharpoons R_2C:CH.CH_2.X.$$

XI. $(CH_3)_2C(OH).CH\overset{O}{<}CH_2$.

Die Reaktion tritt damit in eine gewisse Parallele zu den bekannten Umlagerungen in der Allyl-Reihe, bei denen ein polar gebundener Ligand X seinen Platz zwischen α- und γ-Kohlenstoff wechselt; die Bildung des Heterocyclus spielt hierbei als Stabilisierungs-Möglichkeit für das Molekül die gleiche Rolle, wie die Verschiebung der Äthylen-Bindung. Das Versagen der Hypochlorite kann, da ja eine Chlorierung der Acetylene, demnach auch die Umsetzung des Hypochlorit-Ions mit stark positivem Wasserstoff möglich ist, nur in dem Ausbleiben der eigentlichen Umlagerung begründet sein. Diese hängt aber einmal an der Stärke der Bindungen Halogen-Sauerstoff, die von Jod nach Chlor abnimmt, wird aber weiterhin auch mit dem Atomvolumen in der Form verbunden sein, daß das größere Atom leichter von dem Affinitätsfeld des γ-Kohlenstoffs erfaßt wird.

Diese Überlegungen führen zwangsläufig dazu, auch in der Reaktion der Hypohalogenite mit der Atomgruppierung $-CO.CH_2-$ eine Reaktion der Enolform zu sehen, den Angriff also ebenfalls an den positiven Hydroxyl-Wasserstoff zu verlegen und die Bildung der Halogen-ketone auf eine Umlagerung zunächst entstehender Enol-ester der unterhalogenigen Säuren zurückzuführen:

$$.C(OH):CH. + O.X' \rightleftharpoons [.C(O.X):CH.] + OH' \rightarrow .C(:O).CH(X). + OH'.$$

Erneute Enolisierung gibt auch den zweiten Wasserstoff dem Angriff des Hypohalogenit-Ions frei. Ein Unterschied bleibt allerdings darin, daß in diesem Fall auch die Chlorierung möglich ist und der Unterschied zwischen Brom und Chlor wieder auf reine Geschwindigkeits-Differenzen zurückfällt. Da die Umlagerung aber das Halogen dem benachbarten Kohlenstoff zuführt, ergeben sich fördernde Momente gegenüber der Allyl-Reihe

[6]) vergl. B. **63**, 1868 [1930].

schon aus der angestellten räumlichen Betrachtung. Wir haben in diesem Zusammenhang Malonsäure mit Hypochlorit und Hypobromit in stark alkalischer Lösung umgesetzt und ohne Schwierigkeit den Ersatz beider Methylen-Wasserstoffe gegen Halogen erreicht. Unter sonst gleichen Bedingungen verlief die Bromierung etwa 8—9-mal schneller als die Chlorierung. Dichlor-malonsäure ist auf diesem Wege zum ersten Mal krystallisiert erhalten worden; sie teilt mit dem Dibrom-Derivat die merkwürdige Indifferenz gegen Thionylchlorid, aus dem sie mit Vorteil krystallisiert werden kann. Aus Beispielen in der Literatur, die diese Auffassung des Substitutions-Vorgangs stützen, sei die Halogenierung des Dimethyl-dihydroresorcins herausgegriffen[7]), das als 1-basische Säure in der alkalischen Lösung sicher als Enol reagiert, ferner die ausschließliche Chlorierung der Methylen-Wasserstoffe des Acetessigesters mit Chlorkalk[8]). Vor allem aber hat St. Goldschmidt[9]) derartige Ester der unterhalogenigen Säuren bei Abkömmlingen des Phenanthrenhydrochinons isolieren können und ihre Stabilisierung durch Wanderung des Halogens teils in die *p*-Stelle, teils an das benachbarte Kohlenstoffatom festgestellt, wobei wiederum das Chlor-Derivat langsamer reagierte. Endlich bestehen gerade auf Grund dieser letzten Beobachtungen kaum mehr Bedenken, auch die Halogenierung der Phenole in alkalischer Lösung als Umlagerung labiler Unterhalogenigsäure-ester der Enole anzuschließen[10]). Es reagiert also mit stark alkalischen Hypohalogenit-Lösungen, d. h. dem Hypohalogenit-Ion, nach der Gleichung $R.H + O.Hlg' \rightleftharpoons R.Hlg + OH'$ der stark positive, durch Metalle ersetzbare Wasserstoff des Acetylens und der Methylengruppe des doppelt ungesättigten Fünfrings, der des Hydroxyls und der der Amine[11]). In den ersten beiden Fällen liegt das Gleichgewicht unter den Bedingungen der Reaktion praktisch ganz auf der Seite der Halogenierung, während vor allem bei Enolen ihr Fortschreiten wesentlich durch die Geschwindigkeit der sekundären Umlagerung bedingt ist.

Während bei Kohlenwasserstoffen diese glatte Substitution auf die genannten beschränkt bleibt, fanden wir, daß die gleiche, stark alkalische Hypobromit-Lösung Trimethyl-äthylen in sein Oxyd überführt. Wir

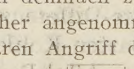
[7]) Vorländer u. Kohlmann, A. **322**, 239 [1902].

[8]) Hund u. Thomas, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 1646 [1933].

[9]) A. **438**, 207 [1924] und B. **55**, 3203 [1922]; die bereits von Vorländer (a. a. O.) auch für die Dihalogen-dihydro-resorcine und ähnlich gebaute Verbindungen mit der Gruppierung —OC.C(Hlg)$_2$.CO— angenommene Tautomerie nach —C(O.Hlg):C(Hlg).CO— ist bestritten worden; vergl. Norris u. Thorpe, Journ. chem. Soc. London **119**, 1202 [1921], sowie Graham u. Macbeth, ebenda **121**, 1109 [1922]; die Beweisführung der ersten der beiden Abhandlungen ist allerdings nicht zwingend.

[10]) vergl. hierzu auch Birckenbach u. Goubeau, B. **65**, 398 [1932]. Die Nichtexistenz eines „Trichlor-phenol-chlors" ergibt sich dann aus den geschilderten Unterschieden in der Umlagerungsfähigkeit von Hypochloriten und Bromiten.

[11]) Für die tertiären Äthinyl-carbinole vom Typus $R_2C(OH).C{:}CH$ ergeben sich demnach zwei Angriffs-Möglichkeiten. Es besteht keine Veranlassung, statt der bisher angenommenen direkten Substitution des Acetylen-Wasserstoffs auch hier primären Angriff des Hydroxyls und eine nachträgliche Umlagerung im Sinne der Pfeile



$R_2C(OBr).C{:}CH$ anzunehmen. Dagegen spricht schon die sehr viel größere Umsetzungs-Geschwindigkeit der Äthinyl-carbinole gegenüber der korrespondierender Allylalkohole.

formulieren diese Umsetzung aus den wiederholt dargelegten Gründen ebenfalls als Reaktion des Ions:

$$(CH_3)_2C{:}CH.CH_3 + O.Br' \rightarrow (CH_3)_2C\overset{O}{\diagdown\!\diagup}CH.CH_3 + Br'.$$

Sie verläuft verhältnismäßig langsam; ihre präparative Verwendbarkeit wird dadurch eingeschränkt, daß Folge-Reaktionen, die sich überlagern, sehr bald die Absprengung eines Methyls als Tetrabromkohlenstoff bewirken. Immerhin ließen sich unschwer 30% des Kohlenwasserstoffs an reinem Oxyd gewinnen.

Die hier in einem einfachen Fall festgelegte Bildung von Tetrabromkohlenstoff aus einem ungesättigten Kohlenwasserstoff über das Oxyd als Vorstufe verdiente Beachtung zunächst, weil sie ja als störende Folge-Reaktion auch die Bildung der gebromten Oxyde aus tertiären Allylalkoholen allgemein begleitete. Für Trimethyl-äthylenoxyd, dessen ein tertiäres Kohlenstoffatom einschließender Oxydring sich besonders leicht öffnet[12]), scheint der Weg über das Glykol und das durch Dehydrierung entstehende Methyl-keton die naheliegende Erklärung, die von den experimentellen Befunden auch gestützt wird. Ihre Verallgemeinerung stößt aber auf Bedenken. Schon aus dem in dieser Arbeit beschriebenen Oxyd IX, das dem Abbau zu Tetrabromkohlenstoff besonders leicht unterliegt, ist seine Entstehung über das Glykol X auf diesem Weg nicht zu verstehen.

O. Wallach[13]) hat über die Bildung von Tetrabromkohlenstoff beim Abbau mit Hypobromit festgestellt, daß bei Methyl-ketonen auch in einfachen Fällen, wie z. B. Aceton, sein Auftreten statt Bromoform von der Konzentration abhängt, daß unabhängig davon aber bei einer Reihe von sauerstoff-haltigen Terpen-Abkömmlingen seine Entstehung ausgesprochen begünstigt ist. Ihnen scheint allen die Atomgruppierung $-(CH_3)_2C.O-$ gemeinsam, die sich auch bei den hier beschriebenen Oxyden bzw. Glykolen findet, so daß an einen Abbau von diesem Ende des Moleküls her ebenfalls zu denken ist. Wie man ihn sich im einzelnen vorzustellen hat, bleibt weiter unsicher. Bei orientierenden Versuchen wurde ein langsamer Angriff durch Hypobromit und ein Verbrauch bis zu mehreren Molen noch für eine Reihe ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wie Isopren, 2.3-Dimethyl-butadien, Dicyclopentadien, Anethol, festgestellt, ein einigermaßen durchsichtiger Abbau, wie beim Trimethyl-äthylen, aber nirgends gefunden. Die Reaktionsprodukte waren unerfreulich und inhomogen, Tetrabromkohlenstoff trat nur untergeordnet auf; wo Fraktionen ohne Rücksicht auf Einheitlichkeit zur Analyse kamen, enthielten sie Sauerstoff, so daß die Oxyd-Bildung[14]) wohl als der primäre Vorgang allgemein angesprochen werden darf.

Die einfachen, gesättigten tertiären Alkohole werden von stark alkalischer Hypobromit-Lösung äußerst langsam ebenfalls zu Tetrabromkohlenstoff abgebaut. Trimethyl-carbinol und Dimethyl-äthyl-carbinol hatten beim Ansatz mit 1 Mol. erst in etwa 10 Tagen ausreagiert; die allmähliche Abscheidung des Kohlenstofftetrabromids ist besonders aus der homogenen Lösung des ersteren sehr hübsch zu beobachten. Zwischenprodukte wurden nicht gefaßt. Es ist nach den geschilderten Beobachtungen nicht ausgeschlossen, daß ein Oxyd diesen Abbau vermittelt; seine Bildung durch Austritt von Halogenwasserstoff aus dem in üblicher

[12]) Eltekow, B. **16**, Ref. 395 [1883].

[13]) A. **275**, 145 [1893]; **277**, 129 [1893].

[14]) Eine anscheinend recht glatte Oxyd-Bildung mit Hypobromit ist inzwischen beim Citronellal beobachtet worden; vergl. A. Kaufmann, Dtsch. Reichs-Pat. 528506 (C. **1932**, II 1923).

Weise entstandenen Ester entspräche dem Zerfall der Hypohalogenite primärer und sekundärer Alkohole in Aldehyde bzw. Ketone[15]). Zu isolieren ist es unter diesen Bedingungen natürlich nicht. Bei den primären Alkoholen ist sehr charakteristisch der Unterschied in der Geschwindigkeit, mit der Methyl- und Äthylalkohol reagieren. Er ist schon in homogener Lösung sehr deutlich, wird aber sehr viel schöner beobachtet, wenn man die Alkohole mit der 20-fachen Menge Äther verdünnt und schüttelt. Äthylalkohol hatte unter rascher Temperatur-Steigerung 1 Mol. in 10 Min. verbraucht, während bei dem Methylderivat der Umsatz in 1 Stde. nur bis wenig über die Hälfte fortgeschritten war.

Die Erfahrungen mit den tertiären Alkoholen der Allyl-Reihe haben schließlich dazu angeregt, die Untersuchung auf den primären Zimtalkohol auszudehnen. Bei dem mannigfaltigen Spiel der Allyl-Umlagerung gerade zwischen Cinnamenyl- und korrespondierenden Phenyl-allyl-Derivaten schienen anomale Erscheinungen beim Umsatz mit Hypohalogeniten an Stelle des normalen Übergangs über den Aldehyd zur Säure nicht ausgeschlossen[16]). Diese letztere Reaktionsfolge vollzieht sich sehr glatt vom Benzylalkohol aus; charakteristisch und für die Fragestellung von Bedeutung sind aber hierbei die Unterschiede zwischen Hypochlorit- und -bromit, die rein quantitativer Art sind. Benzaldehyd reagiert mit Hypobromit (2 Mole) unter Erwärmung in 10—15 Min. zu Ende[17]); es dürfte die bequemste und glatteste Methode zu seiner Überführung in die Säure sein. Der Umsatz mit Hypochlorit ist nach 16 Stdn. erst bis zu 0.34 Molen fortgeschritten. Die Unterschiede sind also sehr groß. Die Dehydrierung des Benzylalkohols zum Aldehyd verläuft auch mit Hypobromit wesentlich langsamer; da die Folge-Stufe zur Säure praktisch momentan verläuft, ist ihr der halbe Verbrauch zuzurechnen. Sie benötigt zum halben Umsatz etwa 4 Stdn. In Übereinstimmung damit bleibt bei Ansätzen mit nur 1 Mol. die Hälfte des Alkohols unangegriffen und nur sehr geringe Mengen der Aldehyd-Zwischenstufe sind zu fassen. Wir betrachten beide Reaktionen als Dehydrierungen, bei denen wieder Ester der unterhalogenigen Säure vermitteln, die durch Umsatz mit dem Hypohalogenit-Ion entstehen:

$$C_6H_5.CH_2.O.Br \rightarrow C_6H_5.CHO + HBr;$$
$$C_6H_5.CH(OH).(O.Br) \rightarrow C_6H_5.COOH + HBr.$$

Ganz anders liegen die Verhältnisse in der Cinnamenyl-Reihe. Zimtaldehyd bildet mit 2 Molen Hypobromit Phenyl-glycidsäure, die sich als schwerlösliches Salz abscheidet: $C_6H_5.CH:CH.CHO + 2\,NaOBr = C_6H_5.CH\underset{O}{\diagdown\!\!\!\diagup}CH.COOH + 2\,NaBr$; die an das zweite Molekül Hypobromit

[15]) Chattaway u. Backeberg, Journ. chem. Soc. London **123**, 2999 [1923].

[16]) Da es sich bei diesen Versuchen um die auf üblichem Wege erfolgende Trennung an und für sich bekannter Substanzen handelt, ist von einer ausführlichen Wiedergabe im Versuchs-Teil abgesehen. Bei Zweifeln an der Identität wurden Benz- und Zimtaldehyd als Phenyl-hydrazone, Phenyl-acetaldehyd als Semicarbazon, Zimtalkohol durch sein Phenyl-*i*-cyanat charakterisiert. Die Substanzen waren in der 15-fachen Äther-Menge gelöst; die Hypohalogenit-Lösungen waren 0.5-*n*. und enthielten, wie üblich, die 4-fache Menge freies Alkali. Die Umsetzung der Aldehyde erfolgte unter Stickstoff. Die Mengen-Verhältnisse der Ansätze sind in Klammern beigefügt.

[17]) Über die Oxydation mit Hypojodit s. Romijn, Ztschr. analyt. Chem. **36**, 18 [1897].

gebundene Folge-Reaktion muß wieder sehr rasch verlaufen, denn bei Ansätzen mit der halben Menge bleibt die Hälfte des Aldehyds unangegriffen. Wir fanden nachträglich die Reaktion in der Patent-Literatur bereits beschrieben[18]); die von uns erzielten Ausbeuten blieben mit 50—60% d. Th. hinter der dort angegebenen erheblich zurück und erreichten die gleichen hohen Werte, auf den in Reaktion getretenen Aldehyd berechnet, nur bei den Ansätzen mit unzureichender Hypobromit-Menge; unsere Versuchs-Anordnung bedingt langsameren Umsatz (1—2 Stdn,) und gibt dadurch Neben- oder wahrscheinlich Folge-Reaktionen, die auch in dem Patent erwähnt sind, größeren Spielraum. Die Glycidsäure selbst wird, wenn auch wesentlich langsamer, in der alkalischen Lösung von Hypobromit weiter verändert und zu Benzoesäure abgebaut, die in geringer Menge unter den Nebenprodukten auftrat. Sonst haben diese zur Aufklärung der Reaktion wenig beigetragen: sie sind recht uneinheitlich, leicht wasser-löslich, zum Teil brom-haltig, bestanden beim Umsatz mit 2 Molen zunächst ausschließlich aus alkali-löslichen Produkten, die erst beim Erwärmen ihrer Soda-Lösung unter Brom-Verlust teilweise wieder neutrale Anteile bildeten. Zimtsäure, nach der besonders sorgfältig gesucht wurde, war bei den einzelnen Versuchen in Mengen von etwa 5% des Aldehyds zu isolieren. Das ist wichtig, denn da sie im Gegensatz zu der Leichtigkeit, mit der sie freie unterhalogenige Säure aufnimmt[19]), in alkalischer Lösung erst im Laufe vieler Tage ganz langsam unter geringer Oxydation zu Benzoesäure angegriffen wird, scheidet sie als Zwischenprodukt für die Bildung der Phenyl-glycidsäure sicher aus.

Oxydiert man Zimtaldehyd mit Hypochlorit (2.4 Mole), so ist auffallenderweise die Umsatzgeschwindigkeit nicht wesentlich anders, es tritt aber überhaupt keine Phenyl-glycidsäure auf[20]), trotzdem diese von Hypochlorit praktisch nicht weiter verändert wird. Der Aldehyd wird im wesentlichen zu Benzaldehyd oxydiert, von dem gegen 70% zu isolieren sind, neben wenig unangegriffenem Zimtaldehyd; saure Oxydationsprodukte treten ganz zurück. Benzaldehyd ist auch im Ansatz mit nur 1 Mol bereits zu etwa 20% gebildet. Der Reaktionsverlauf ist also ein ganz anderer. Hypochlorit und Hypobromit scheinen sich prinzipiell zu unterscheiden, wie in ihrer Einwirkung auf die tertiären Allylalkohole, mit dem einzigen Unterschied, daß eine reaktionsfähigere Äthylen-Bindung hier auch dem Hypochlorit einen, wenn auch andersartigen, Zutritt ermöglicht. Die Zusammenfassung der geschilderten Versuche läßt daher für die Bildung des Glycid-Ringes

---

[18]) A. Kaufmann, Franz. Pat. Nr. 682471 (C. **1930** II, 1441); Dtsch. Reichs-Pat. Nr. 515034, Kl. 12 (C. **1931**, I 1829).

[19]) Erlenmeyer u. Lipp, A. **219**, 179 [1883]; Berner u. Riiber, B. **54**, 1954 [1921]; B. Erdmann, Dtsch. Reichs-Pat. 107228, Frdl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. V, 883.

[20]) A. Kaufmann spricht im Dtsch. Reichs-Pat. 515034 nur von einem „glatteren" Verlauf der Glycidsäure-Bildung mit Hypobromit" und einer „wesentlichen Beschleunigung der Einwirkung von Hypochlorit durch Zusatz von Bromnatrium". Zweifellos entsteht hierbei Hypobromit-Ion im Gleichgewicht. Ob auch unter seinen Versuchs-Bedingungen die Reaktion ohne diesen Zusatz ganz ausbleibt, ist nicht klar ausgesprochen; wir haben uns bei der Nachprüfung überzeugt, daß sie, wenn auch sehr viel langsamer, auch mit Hypochlorit erfolgt.

mit Hypobromit nur eine Deutung zu, die sich eng an die dort gegebene anschließt und im Prinzip nach dem folgenden Schema verlaufen wird:

$$R.CH{:}CH.CH(OH)_2 + O.Br' \rightleftharpoons R.CH{:}CH.CH(OH)(O.Br) + OH' \rightarrow R.CH(Br).CH-CH(OH) \rightarrow R.CH(Br).CH(OH).CHO \rightarrow R.CH-CH.CHO$$

An diese verhältnismäßig langsam durchlaufene Reaktionsfolge schließt die nach dem Beispiel des Benzaldehyds schnelle Weiter-oxydation des Phenyl-glycidaldehyds zur zugehörigen Säure[21]) an.

Über das Verhalten des Zimtalkohols ist keine Klarheit erhalten worden; der Angriff von Hypobromit (2.5 Mole) erfolgte langsam und erforderte für 2 Mole 10 bis 12 Stdn.; es ist dann aber fast die Hälfte des Carbinols noch unverändert. Steigende Mengen Hypobromit werden fortlaufend verbraucht, bedingen aber nur Zunahme der isolierten Benzoesäure. Gesichert scheint nur, daß die Reaktion nicht den Weg über den Zimtaldehyd nimmt, da Phenyl-glycidsäure als sein typisches Umwandlungsprodukt nicht aufzufinden war; mit der Möglichkeit ist also zu rechnen, daß eine Umlagerung nach Art der tertiären Allylalkohole auch hier eingreift.

Beschreibung der Versuche.

2-Methyl-4-brom-2.3-oxido-butan (II).

Sdp.$_{19}$ des Isoprenalkohols: 28.5—29.5°. — Das noch nicht beschriebene *p*-Nitrobenzoat ist in üblicher Weise[22]) leicht erhältlich. Gelbliche Blättchen aus Petroläther (Sdp. 60—80°), Schmp. 115°.

$C_{12}H_{13}O_4N$. Ber. C 61.25, H 5.57, N 5.96. Gef. C 61.01, H 5.83, N 6.07.

Zur Darstellung des Oxyds schüttelt man den Alkohol in Ansätzen von 25 g mit der für 1.2 Mole berechneten Hypobromit-Lösung (etwa 0.55-*n*. KOBr, 2/*n*-freies KOH[23])) 1 Stde. auf der Maschine; es waren dann regelmäßig zwischen 0.95 und 1 Mol Hypobromit verbraucht. Das jetzt in der Lauge untersinkende Öl wird mit Äther isoliert, über Natriumsulfat getrocknet und durch sorgfältiges Fraktionieren von wenig unverändertem Alkohol und höher siedenden, brom-reicheren Produkten getrennt. Ausbeute: 60% d. Th. Sdp.$_{15}$ 50.5—51.5°; leichtflüssiges, unverändert haltbares, farbloses Öl von eigentümlichem, rettig-artig scharfem Geruch; beständig gegen soda-alkalisches Permanganat; $d_4^{20} = 1.3907$.

0.1251 g Sbst.: 0.1669 g CO_2, 0.0573 g H_2O. — 0.1347 g Sbst.: 0.1602 g AgBr.

C_5H_9OBr. Ber. C 36.37, H 5.50, Br 50.72.
Gef. „ 36.39, „ 5.13, „ 50.61.

$n\alpha = 1.46265$, $n\beta = 1.47232$, $n_D = 1.46522$ bei 20.1°. — $n_\gamma^{20.3} = 1.47796$.

[21]) Nach den Angaben der zitierten Patente von A. Kaufmann ist bei dem Übergang Zimtaldehyd → Phenyl-glycidsäure Hypobromit durch alkalisches Wasserstoffsuperoxyd ersetzbar. Für die von Weitz beobachtete Oxyd-Bildung α,β-ungesättigter Ketone ist das Umgekehrte nicht der Fall; Benzal- und Cinnamylidenacetophenon wurden auch in vielen Stunden nicht angegriffen. Dagegen vermögen sich beide Reagenzien wieder bei der Oxydation des Benzils zu Benzoesäure zu vertreten, die mit beiden Hypohalogeniten in alkalischer Lösung (2 Mole) sehr glatt erfolgt, wobei das Bromit 1 Stde., das Chlorit etwa die 5-fache Zeit benötigt.

[22]) vergl. B. **63**, 1882 [1930].

[23]) Über Darstellung und Konzentration der in der Arbeit verwendeten Hypohalogenit-Lösungen und die titrimetrische Verfolgung der Reaktionen s. die Angaben B. **63**, 1873 [1930].

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. (164.99)	32.339	32.497	32.874	33.244	0.553	0.901
Gef.	32.655	32.812	33.242	33.581	0.587	0.926
ΣM [24])	—0.316	—0.315	—0.368	—0.337	—0.034	—0.025

Die Äther-Lösung des rohen Oxyds zeigt eine sehr eigenartige Erscheinung: sie färbt sich, kurz an der Luft geschüttelt, innerhalb 3—5 Min. intensiv gelb und entfärbt sich im wieder verschlossenen Gefäß vom Boden her wieder in 8—10 Min.; unter Wasserstoff blieb die Gelbfärbung aus. Die gelben Lösungen machen aus Jodkalium Jod frei, die farblosen nicht. Das Spiel kann 5—6-mal wiederholt werden; dann bleibt eine lichtgelbe Farbe bestehen, die erst in der Wärme verschwindet. Wird die ätherische Lösung unmittelbar abdestilliert, so färbt sie sich vorübergehend tief gelb, um erst bei weiterer Konzentration wieder vollkommen farblos zu werden. Das reine destillierte Oxyd zeigt derartige Erscheinungen nicht mehr; sie hängen also keinesfalls mit einer reversiblen Umlagerung des Oxyds selbst zusammen.

Die gegebene Vorschrift für die Darstellung des Oxyds ist ein empirisch festgestelltes Optimum. Die das Oxyd begleitenden, höher siedenden Fraktionen sind nach ihrem Siedepunkt (kontinuierlich steigend bis gegen 100°) nicht einheitlich und stammen von einer sich überlagernden, wenn auch wesentlich langsamer verlaufenden, weiteren Einwirkung des Hypobromits auf das Oxyd. Tatsächlich verbrauchte dieses beim Schütteln mit Hypobromit-Lösung in 3 Stdn. $^1/_6$ Mol, in $18^1/_2$ Stdn. 0.9 Mol. Bei einem Ansatz des Alkohols mit 4 Molen Hypobromit war ein zweites Mol nach 15 Stdn., insgesamt 3 Mole nach 36 Stdn., verschwunden. Neben stechend riechenden Ölen traten bereits erhebliche Mengen Tetrabromkohlenstoff auf. Das Oxyd gibt beim Schütteln mit 12-proz. Kalilauge, entsprechend dem Gehalt der verwendeten Hypobromit-Lösung an freiem Alkali, sein Halogen nur sehr langsam ab, in 36 Stdn. nur etwa 6.5%; der weitere Eingriff des Hypobromits kann also nicht allein durch ein hinzukommendes alkoholisches Hydroxyl bedingt sein. Der Gehalt der Hypobromit-Lauge an freiem Alkali ist ohne wesentliche Bedeutung, vorausgesetzt, daß die Lauge nicht mehr bleicht; in diesem Fall kommt die Reaktion rasch zum Stillstand. Mit genau bis zum Verschwinden der Bleichwirkung austitrierten Laugen wurden die gleichen Ausbeuten erhalten, anscheinend reagierten sie sogar schneller; die bei ihnen sonst rasch einsetzende Bromat-Bildung[25]) tritt bei dem Umsatz mit dem Alkohol daher kaum in Erscheinung. Lösungsmittel scheinen die Geschwindigkeit der Oxyd-Bildung spezifisch zu beeinflussen; bei 10-facher Verdünnung war, gemessen an dem Verbrauch an Hypobromit, nach 30 Min. in Äther der Umsatz nur 25%, in Petroläther 60% des ohne Lösungsmittel erzielten. Der Effekt war reproduzierbar, scheint also trotz aller durch die wenig übersichtlichen Reaktions-Bedingungen gebotenen Vorsicht in der Beurteilung reell zu sein.

2-Methyl-4-brom-butandiol-(2.3) (III).

Man übergießt 40 g Methyl-brom-oxido-butan (II) mit 200 ccm 1-proz., auf 55° vorgewärmter Schwefelsäure und hält unter gutem Schütteln 5—10 Min. bei 55—65°. Bis auf geringe Spuren Öl ist dann alles in Lösung gegangen; ein äußerst stechender Geruch verrät die Entstehung von etwas gebromtem Keton als Nebenprodukt. Etwa $^2/_3$ des gebildeten

[24]) Konstanten nach Roth-Eisenlohr; zu den gefundenen Exaltationen vergl. ähnliche Angaben bei v. Auwers, B. **62**, 1319 [1929].

[25]) Die von uns verwendete etwa 0.5-*n*. Hypobromit-Lauge ist bereits bei einem Gehalt von $^1/_{10}$ Mol an freiem Alkali praktisch beständig. Mit der berechneten Menge Alkali hergestellte, noch bleichende Laugen waren bei $^1/_2$-stdg. Schütteln zu 80—90% in Bromat übergegangen, genau bis zum Verschwinden der Bleichwirkung mit Alkali austitrierte unter gleichen Bedingungen zu etwa 30%. — Über die Bestimmung von BrO_3' neben BrO' vergl. Bull. Soc. chim. France [3] **38**, 69 [1882] und [4] **33**, 1465 [1923

Glykols sind durch 4-maliges Ausäthern zu gewinnen, der Rest nach dem Sättigen mit Magnesiumsulfat durch wenigstens 10-malige Wiederholung. Das rasch erstarrende Rohprodukt wird von geringen öligen Beimengungen zwischen Filtrierpapier unter der Presse befreit. Ausbeute: 84% d. Th. Man löst in 80 ccm Benzol und versetzt mit 170 ccm Petroläther (Sdp. 40—60°). Unregelmäßig durcheinander gewachsene, glasklare Spieße; Schmp. 48—49°.

0.1208 g Sbst.: 0.1454 g CO_2, 0.0634 g H_2O. — 0.1210 g Sbst.: 0.1249 g AgBr. — 0.1614 g Sbst.: 45.55 ccm CH_4 (23°, 748 mm).

$C_5H_{11}O_2Br$. Ber. C 32.79, H 6.06, Br 43.67, CH_4 39.51 ccm.
Gef. „ 32.84, „ 5.87, „ 43.93, „ 40.43 „

Mit 12-proz. Kalilauge wird in 15 Min. bei 0° das Halogen restlos herausgespalten (0.7350 g Carbinol: 40.35 ccm $n/_{10}$-$AgNO_3$-Lösg. = 0.323 g Br, statt ber. 0.321 g); Methylbrom-oxido-butan verlor unter entsprechenden Bedingungen nur 0.6% seines Halogens. Bei der Acetylierung mit Anhydrid-Schwefelsäure entstand ein öliges Acetat.

Oxydation zu α-Oxy-isobuttersäure[26]) durch $1^1/_2$-stdg. Erwärmen von 15 g mit 50 ccm Salpetersäure ($d = 1.25—1.26$) unter Zusatz von 2 ccm rauchender Säure auf dem Wasserbade. Man gibt überschüssiges Bicarbonat zu, entfernt neutrale Nebenprodukte mit Äther, neutralisiert genau und fällt mit Zinksulfat das schwerlösliche Zinksalz (6.7 g). Daraus wurden nach seiner Zersetzung mit Äther 4.35 g = 50% d. Th. Oxy-isobuttersäure in prachtvollen, farblosen Nadeln erhalten. Schmp. 78—80° (Mischprobe).

Oxydation zu Monobrom-essigsäure: 2.5 g Glykol eingetragen in Beckmannsche Mischung aus 3 g Kaliumbichromat (= 2 O) in üblicher Zusammensetzung; t = 23—25°. Die Oxydationsprodukte wurden durch erschöpfendes Ausäthern isoliert und durch Aufnehmen in Soda von stechend riechenden, gelben Neutralölen befreit. Isoliert 0.8 g Monobrom-essigsäure. Schmp. nach dem Abpressen auf Ton: 47.5—49.5° (Mischprobe).

2-Methyl-4-jod-2.3-oxido-butan (IV).

Zu 10 g Isoprenalkohol, die in 300 ccm $n/_2$-Kalilauge kräftig gerührt wurden, tropften unter Eiskühlung 32 g Jod in 35 g Jodkalium und 25 ccm Wasser innerhalb 7—8 Stdn. so langsam zu, daß die Jodfarbe der Lauge nie dauernd bestehen blieb. Das schwere, dunkelbraune Öl wurde in Äther aufgenommen, von gelöstem Jod mit Thiosulfat befreit und im Vakuum fraktioniert. Ein beträchtlicher Vorlauf bestand aus unangegriffenem Alkohol; höher siedende Produkte entstanden kaum. Als Jodat waren nur 3 g Jod = rd. 20% des als Hypojodit zur Wirkung kommenden nachzuweisen; dagegen scheinen sich beträchtliche Mengen in dem Alkohol zu lösen und der Umsetzung mit der Lauge zu entziehen. Ohne Alkali-Zusatz nimmt der Alkohol unter gleichen Bedingungen Jod kaum auf. Das Oxyd ist eine farblose Flüssigkeit, die sich am Licht rasch bräunt und wie das Brom-Derivat riecht. $Sdp._{13}$ 59°; $d_4^{20} = 1.6733$. Ausbeute: 33% d. Th.

0.1232 g Sbst.: 0.1284 g CO_2, 0.0428 g H_2O. — 0.1284 g Sbst.: 0.1426 g AgJ.

C_5H_9OJ. Ber. C 28.31, H 4.25, J 59.89.
Gef. „ 28.44, „ 3.89, „ 60.03.

---

[26]) vergl. Wurtz, A. **107**, 197 [1858].

Die Umwandlung in 2-Methyl-4-jod-butandiol-(2.3) (V) erfolgte nach der für das gebromte Glykol gegebenen Vorschrift sehr rasch. Das schnell erstarrende Rohprodukt wird in der Presse gut abgepreßt und aus Benzol-Petroläther (1:2, 52 ccm für 10 g Sbst.) umkrystallisiert. Sternförmig angeordnete, glasklare Prismen. Das Glykol sublimiert im Vakuum schon bei 35°. Schmp. 54—55°.

0.1183 g Sbst.: 0.1143 g CO_2, 0.0483 g H_2O. — 0.1191 g Sbst.: 0.1220 g AgJ.

$C_5H_{11}O_2J$. Ber. C 26.09, H 4.82, J 55.18.
Gef. „ 26.36, „ 4.56, „ 55.37.

3-Äthyl-penten-(1)-ol-(3) (VI) und Hypobromit.

Wir verdankten eine kleine Menge dieses Alkohols dem Werk Elberfeld der I.-G. $Sdp._{763}$ 133.5—135°; $Sdp._{12\cdot5}$ 36.5°. Die Umsetzung beim Schütteln mit Hypobromit-Lösung (1.2 Mole) ging überraschend langsam, so daß in 24 Stdn. erst 0.95 Mol verbraucht waren. Durch Fraktionieren im Vakuum über eine Widmer-Kolonne wurden neben 50% an unverändertem Alkohol 25% d. Th. einer Fraktion von der Zusammensetzung und mit den Eigenschaften des erwarteten 3-Äthyl-1-brom-2.3-oxido-pentans (VIII) erhalten. $Sdp._{12\cdot5}$ 72—73°. Ihre Prüfung nach Zerewitinoff war nur schwach positiv und schloß die Anwesenheit eines Hydroxyls aus. Die Versuche sind aus Materialmangel ergänzungs-bedürftig geblieben, vor allem nach der Seite der Brom-Bilanz in den Reaktionsprodukten.

0.1207 g Sbst.: 0.1938 g CO_2, 0.0705 g H_2O. — 0.1737 g Sbst.: 0.1692 g AgBr.

$C_7H_{13}OBr$. Ber. C 43.52, H 6.79, Br 41.41.
Gef. „ 43.80, „ 6.53, „ 41.45.

Dimethyl-propenyl-carbinol (VII) und Hypobromit.

Das aus Äthyliden-aceton dargestellte Carbinol[27]) wurde durch wiederholte Behandlung mit Bisulfit und nachfolgendes, mehrmaliges, vielstündiges Schütteln mit soda-alkalischer Semicarbazid-Lösung von etwa beigemengtem Methyl-isobutyl-keton befreit[28]); die Reinheit der verwendeten Präparate war durch Bestimmung des Hydroxyl-Gehalts nach Zerewitinoff kontrolliert. $Sdp._{11}$ 34—36°; $Sdp._{33}$ 54°.

Wir schüttelten das Carbinol sehr energisch zunächst mit der für 1.1 Mol berechneten Hypobromit-Lauge und gaben, jeweils nach festgestelltem Verbrauch (10—20 Min.), 2-mal die für $^1/_3$ Mol und zum Schluß die für $^1/_9$ Mol berechnete Menge nach. Erhalten wurden, neben reichlich Tetrabromkohlenstoff, 60% des Alkohols einer konstant siedenden Fraktion, $Sdp._{33}$ 63—64°, die hydroxyl-frei war (Prüfung nach Zerewitinoff), von kleinen Mengen mit sublimierenden Tetrabromkohlenstoffs auch durch Destillation über einen Widmer-Aufsatz nicht zu trennen war. Eine vollkommene Reinigung des 2-Methyl-4-brom-2.3-oxido-pentans (IX) ist nicht geglückt ($C_6H_{11}OBr$. Gef. C —1.36, H —0.36, Br +2.19%; ähnlich lagen die Werte aller untersuchten Präparate); $d_4^{20} = 1.208$.

Das oben benutzte, von dem üblichen etwas abweichende Verfahren ist dadurch bedingt, daß unangegriffenes Carbinol wegen der geringen Siedepunkts-Differenz sich von dem Oxyd praktisch kaum trennen läßt, also

[27]) Literatur s. Beilstein, IV. Aufl., 1 445.

[28]) Möglicherweise gestattet die Überführung in das *p*-Nitro-benzoat eine bequemere Reinigung des Carbinols.

vollständiger Umsatz anzustreben ist. Das Carbinol verbraucht 1 Mol Hypobromit in 15—20', dabei ist aber bereits reichlich Tetrabromkohlenstoff entstanden, der bei weiterem Hypobromit-Zusatz auch aus dem Oxyd immer wieder neu entsteht. Hypochlorit-Lösung ließ das Carbinol bei 5-stdg. Schütteln unverändert (am Titer kontrolliert).

2-Methyl-4-brom-pentandiol-(2.3) (X) entstand aus dem Oxyd mit 1-proz. Schwefelsäure nach dem für den entsprechenden Umsatz in der Butan-Reihe beschriebenen Verfahren, nur mußte etwas länger und energischer geschüttelt werden. Geringe, ungelöst gebliebene Anteile werden mit wenig Äther gesammelt und verworfen. Aus seiner stark konzentrierten, ätherischen Lösung krystallisiert das Glykol auf Zusatz von Petroläther und wird aus dem gleichen Gemisch umgelöst. Ausbeute: 50—60% d. Th. Im Vakuum sublimiert es bereits bei mäßiger Wärme. Schmp. 96—97°.

0.1220 g Sbst.: 0.1638 g CO_2, 0.0707 g H_2O. — 0.1032 g Sbst.: 0.0985 g AgBr.

$C_6H_{13}O_2Br$. Ber. C 36.54, H 6.65, Br 40.57.

Gef. „ 36.63, „ 6.48, „ 40.62.

Bei der Oxydation von 1.8 g mit Salpetersäure[29]) wurden 1 g oxyisobuttersaures Zink und daraus 0.3 g Oxy-isobuttersäure isoliert. Schmp. (roh): 73—79° (Mischprobe).

Trimethyl-äthylen und Hypobromit.

20 g Kohlenwasserstoff[30]) verbrauchten 1.1 Mol Hypobromit in 6 Stdn. Wieder abgetrennt wurden 18 g, aus denen sich durch Destillation über einen Widmer-Aufsatz 6 g Trimethyl-äthylenoxyd abtrennen ließen. $Sdp._{751}$ 73—74°.

$C_5H_{10}O$. Ber. C 69.70, H 11.71. Gef. C 69.67, H 11.45.

Es ist nach dem Folgenden anzunehmen, daß die wäßrige Lauge eine nicht unbeträchtliche weitere Menge Oxyd gelöst enthielt. Das höher Siedende ging im Vakuum ohne einheitlichen Kochpunkt bis gegen 85° über und war stark brom-haltig (schon die niedrigst siedende Fraktion enthielt 69% Br, entsprechend ungefähr $C_5H_8Br_2$). Wahrscheinlich war Tetrabromkohlenstoff beigemengt.

Das Oxyd bildet in Berührung mit Hypobromit-Lösung in einigen Stunden Tetrabromkohlenstoff. Der Kohlenwasserstoff verbraucht weitere Mengen Hypobromit mit erheblicher Geschwindigkeit. Nach dem Verbrauch von 4.7 Molen bestand die organische Schicht wesentlich aus Tetrabromkohlenstoff; aus der alkalischen Lauge ging bei der Destillation mit den ersten Wasser-Anteilen etwas Oxyd über. Sie gab weiterhin mit überschüssigem Hypobromit in einigen Stunden reichliche Mengen Tetrabromkohlenstoff, und zwar deutlich langsamer, als der vorher zum Abtreiben des Oxyds erhitzt gewesene Anteil; seine Bildung ist auf gelöstes Oxyd zurückzuführen. Insgesamt sind rund 90% der für die Absprengung eines Methyls berechneten Menge an CBr_4 isoliert worden. Der Umsatz mit Hypochlorit (0.4-*n*., 2-*n*. KOH) verlief um ein Vielfaches langsamer. Verbrauch in 6 Stdn.: 0.2 Mol.

Dichlor- und Dibrom-malonsäure.

a) Dichlor-malonsäure: Die eisgekühlte Lösung von 15 g Malonsäure und 15 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Wasser wurde mit 506 ccm

[29]) vergl. S. 1843.

[30]) Aus Amylenhydrat und Oxalsäure nach Dtsch. Reichs-Pat. 66866; vergl. Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. III, 980. Sdp. 35.5—37°.

eiskalter Hypochlorit-Lösung (0.57-*n*. KOCl, 2.28-*n*. KOH = 2 Molen) vermischt; bei allmählicher Erwärmung auf Zimmer-Temperatur (23°) war nach 8 Stdn. das Hypochlorit verbraucht. Man übersäuert vorsichtig unter starker Kühlung mit konz. Schwefelsäure und zieht sofort mit viel Äther 4-mal aus. Das letzte Drittel des Lösungsmittels ist bei Zimmer-Temperatur abzusaugen. Die zunächst ölige Säure hält Äther und Wasser auch im gewöhnlichen Vakuum hartnäckig zurück, gibt sie aber im Hochvakuum bei 50–60°, am besten, wenn dauernd geschüttelt wird, langsam ab und krystallisiert dabei in weißen Nadeln, die von öligen Anteilen unter der Presse befreit werden und äußerst hygroskopisch sind. Schmp. 109–111° unt. Zers. Ausbeute: 50–75% d. Th. Sehr schwer löslich in Benzol; bläut Kongo intensiv.

$C_3H_2O_4Cl_2$ (172.9). Ber. Cl 41.01. Gef. Cl 41.04.

Schmp. des Anilin-Salzes[31]: 101.5° unt. Zers. (Gef. Cl 20.00, ber. 19.77).

In viel siedendem Thionylchlorid ist die Säure auch bei längerem Kochen fast unverändert löslich; sie krystallisiert beim Erkalten nur unvollständig in seidigen Nadeln, hinterbliebt aber in dieser Form als Rückstand beim Absaugen des Chlorids mit dem scharfen Zers.-Pkt. 111–111.5°; diese Behandlung mit Thionylchlorid kann auch präparativ das Abpressen der Rohsäure ersetzen. Das Natriumsalz wird unter Äther von Thionylchlorid angegriffen, ebenso reagiert die Säure in Äther energisch mit Phosphorpentachlorid. Die Reindarstellung des Chlorids ist bei Tastversuchen noch nicht gelungen, aber sicher möglich.

Das Dianilid erhielten wir durch nachfolgende Einwirkung von überschüssigem Anilin in Äther auf die mit Pentachlorid umgesetzte Säure. Weiße Nadeln aus Äther oder Methylalkohol. Schmp. 129—130°.

2.970 mg Sbst.: 0.220 ccm N (20°, 751 mm).

$C_{15}H_{12}N_2O_2Cl_2$. Ber. N 8.67. Gef. N 8.50.

b) Dibrom-malonsäure: Eine etwa 20-proz. Lösung von Kaliummalonat hat mit 2 Molen Hypobromit-Lösung der üblichen Konzentration in $^3/_4$Stdn. ausreagiert. Da Dibrom-malonsäure selbst aus angesäuerter Jodkalium-Lösung Jod frei macht, ist die übliche titrimetrische Verfolgung der Reaktion nicht möglich; der Endpunkt ist an der Entfärbung kenntlich und nur durch die fehlende Bleichwirkung auf Lackmus beim schwachen Erwärmen einer angesäuerten Probe genauer fixierbar. Die Isolierung erfolgt wie unter a)[32]. Die Säure krystallisiert rasch im Vakuum und ist nach dem Behandeln unter der Presse fast rein. Ausbeute: etwa 90% d. Th. Schmp. 130–131.5°. Praktische Vorteile gegenüber dem von Willstätter[33] beschriebenen Verfahren ergeben sich kaum.

$C_3H_2O_4Br_2$. Ber. Br 61.05. Gef. Br 61.28.

---

[31]) B. **35**, 1815 [1902]. Der Zers.-Pkt. ist hier mit 105° angegeben.

[32]) Steudeln der Lösung hat sich nicht bewährt; unter dauernder CO_2-Entwicklung war nur Dibrom-essigsäure zu fassen (Sdp.$_{16}$ 128—130°; Schmp. 40—45°).

[33]) B. **35**, 1375 [1902].

Lebenslauf.

Ich wurde in Eichenau O/S. als Tochter des Lehrers Otto Kühnel am 12. Oktober 1903 geboren und besuchte die Oberrealschul-Studienanstalt in Kattowitz, wo ich im Oktober 1922 das Reifezeugnis erhielt. Ostern 1923 wurde ich bei der Fakultät für Stoffwirtschaft, Abteilung Chemie, immatrikuliert und legte im Juli 1928 die Diplom-Hauptprüfung ab. Seit dieser Zeit bin ich als Assistentin am Organisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Breslau (Prof. Dr. F. Straus) tätig.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. F. Straus, für die wertvolle Unterstützung, die er mir stets zuteil werden liess, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Ruth Kühnel